



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenl gungsschrift**
⑩ **DE 199 55 892 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 01 B 3/24

②① Aktenzeichen: 199 55 892.2
②② Anmeldetag: 20. 11. 1999
④③ Offenlegungstag: 13. 6. 2001

DE 199 55 892 A 1

⑦① Anmelder:
DaimlerChrysler AG, 70567 Stuttgart, DE

⑦② Erfinder:
Autenrieth, Rainer, Dipl.-Ing., 89155 Erbach, DE;
Docter, Andreas, Dr.-Ing., 88471 Laupheim, DE

⑤⑥ **Entgegenhaltungen:**

DE-AS 24 01 991
DE-AS 11 43 602
DE-OS 23 16 002
DE-OS 18 11 381

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Verfahren und Vorrichtung zur Reformierung eines Kohlenwasserstoffs mit langkettigen Kohlenwasserstoffanteilen**

⑤⑦ Ein Verfahren dient zur Reformierung eines Kohlenwasserstoffs mit langkettigen Kohlenwasserstoffanteilen. Zuerst wird der Kohlenwasserstoff nichtkatalytisch aufgespaltet. Dann wird den erhaltenen Reaktionsprodukten Wasser oder ein wasserhaltiges Medium zugeführt. In einem dritten Schritt werden die Reaktionsprodukte mit dem Wasser einer katalytischen Reformierung zugeführt. Als Vorrichtung kann dabei ein Reaktor, welcher wenigstens zwei Reaktionszonen aufweist, dienen, wobei in der ersten Reaktionszone eine Düseneinrichtung angeordnet ist und wobei die zweite Reaktionszone eine Struktur mit einer katalytisch wirkenden Verbindung aufweist. Zwischen den beiden Reaktionszonen ist ein Trennelement angeordnet, welches wenigstens eine Öffnung und wenigstens ein Leitungselement zur Zufuhr von flüssigen und/oder gasförmigen Stoffen in den Bereich der Öffnung aufweist.

DE 199 55 892 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reformierung eines Kohlenwasserstoffs mit langkettigen Kohlenwasserstoffanteilen, insbesondere Diesel. Außerdem betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Reformierung eines Kohlenwasserstoffs nach der im Oberbegriff von Anspruch 6 näher definierten Art.

Aus dem Stand der Technik ist es prinzipiell bekannt, Kohlenwasserstoffe mittels partieller Oxidation oder autothermer Reformierung zu reformieren und dabei durch die Zugabe von Wasser oder einem wasserhaltigen Medium ein wasserstoffhaltiges Gas zu erhalten. Üblicherweise findet die Reformierung dabei in einem Reaktor statt, wobei in dem Reaktor außer den Edukten Katalysatoren oder katalytisch wirkende Verbindungen vorhanden sind, welche den Reformierungsprozeß unterstützen.

Nun stellt sich jedoch insbesondere bei der Reformierung von Kohlenwasserstoffen mit langkettigen Kohlenwasserstoffanteilen, wie z. B. Diesel, die Problematik, daß es erforderlich ist, die in den Reaktor bzw. den Reformier zugeführten Edukte komplett umzusetzen, um für den Ablauf des Reformierungsprozesses nachteilige Rückstände an langkettigen Kohlenwasserstoffen in dem Reaktor zu vermeiden. Langkettige Kohlenwasserstoffe, insbesondere diejenigen, die in Diesel auftreten, lassen sich jedoch nur bei sehr hohen Temperaturen in dem Reaktor komplett aufspalten. Diese hohen Temperaturen, welche zur kompletten Umsetzung der zugegebenen Edukte erforderlich sind, führen in dem Reaktor jedoch zu einer Schädigung des Katalysators bzw. der katalytisch wirkenden Verbindungen. Dadurch ergeben sich gravierende Nachteile für die Lebensdauer des in dem Reaktor befindlichen Katalysators.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren und eine Vorrichtung bereitzustellen, welche die Reformierung eines Kohlenwasserstoffs mit langkettigen Kohlenwasserstoffanteilen ermöglichen, wobei die zugegebenen Edukte komplett umgesetzt werden, ohne den erforderlichen Katalysator durch zu hohe Temperaturen zu schädigen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch das im Anspruch 1 genannten Verfahren gelöst.

Die erfindungsgemäße Lösung sieht es vor, die bei der Reformierung eines Kohlenwasserstoffs unkontrolliert und parallel nebeneinander ablaufenden katalytischen und nichtkatalytischen Reaktionen gezielt voneinander zu trennen. Dabei wird im ersten Verfahrensschritt der Kohlenwasserstoff nichtkatalytisch aufgespalten, wobei durch die hierbei mögliche hohe Temperatur sichergestellt werden kann, daß es zu einer kompletten Aufspaltung auch der langkettigen Kohlenwasserstoffanteile in dem Kohlenwasserstoff, beispielsweise einem Dieselöl, kommt. Im darauffolgenden zweiten Verfahrensschritt wird den Reaktionsprodukten aus dem ersten Verfahrensschritt Wasser oder ein wasserhaltiges Medium zugeführt, wobei das Gemisch aus den Reaktionsprodukten und dem Wasser dann im dritten Verfahrensschritt unter Anwesenheit eines Katalysators die eigentliche Reformierung in Form einer Wasser-Gas-Shiftreaktion erfährt.

Die hohen Temperaturen, welche zur kompletten Aufspaltung der langkettigen Kohlenwasserstoffanteile erforderlich sind, treten also überwiegend nur in dem ersten Verfahrensschritt auf, der ohne die Anwesenheit eines Katalysators auskommt, so daß hier auch kein Katalysator durch die hohen Temperaturen geschädigt werden kann. In dem zweiten Verfahrensschritt wird den heißen Reaktionsprodukten das Wasser oder das wasserhaltige Medium zugeführt, wodurch die heißen Reaktionsprodukte auf ein gegenüber dem ersten Verfahrensschritt geringeres Temperaturniveau abge-

kühlt werden. Dieses Temperaturniveau ist jedoch immer noch ausreichend groß, um in dem dritten Verfahrensschritt unter Anwesenheit eines Katalysators die eigentliche Reformierung, z. B. eine autotherme Reformierung, zuzulassen.

Dabei ist das Temperaturniveau jedoch so niedrig, daß der Katalysator durch die Temperatur während des dritten Verfahrensschritts keine Schädigung erfährt. In einer besonders günstigen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens findet, die katalytische und nichtkatalytische Reaktion räumlich getrennt voneinander statt, was die Durchführung eines kontinuierlich arbeitenden Verfahrens aus den drei Verfahrensschritten erleichtert. Als besonderer Vorteil kann dabei der zweite Verfahrensschritt sowohl als verfahrenstechnische als auch als räumliche und temperaturmäßige Trennung des ersten und des dritten Verfahrensschritts genutzt werden.

Die Vorrichtung zur Reformierung eines Kohlenwasserstoffs mit langkettigen Kohlenwasserstoffanteilen gemäß dem kennzeichnenden Teil des Anspruchs 6 ist dabei natürlich insbesondere dazu geeignet, das oben genannte Verfahren durchzuführen, sie kann jedoch prinzipiell auch mit anderen Verfahren genutzt werden.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung weist einen Reaktor mit wenigstens zwei Reaktionszonen auf, wobei in der ersten Reaktionszone eine Düseneinrichtung angeordnet ist, welche zum Einbringen des Kohlenwasserstoffs und beispielsweise eines sauerstoffhaltigen Gemischs vorgesehen ist, wobei dann in der ersten Reaktionszone die nicht katalytische Aufspaltung des Kohlenwasserstoffs erfolgt. In der zweiten Reaktionszone ist eine Struktur mit einem Katalysator oder einer katalytisch wirkenden Verbindung angeordnet, so daß in dieser zweiten Reaktionszone beispielsweise die katalytische Reformierung des Kohlenwasserstoffs erfolgt. Zwischen den beiden oben genannten Reaktionszonen ist ein Trennelement angeordnet, welches wenigstens eine Öffnung als Verbindung zwischen den beiden Reaktionszonen und Leitungselemente zur Zufuhr von flüssigen und/oder gasförmigen Stoffen in den Bereich der wenigstens einen Öffnung aufweist. Damit werden in besonders vorteilhafter Weise zweistufige Reaktionen möglich, bei denen die beiden Einzelreaktionen thermisch und räumlich voneinander getrennt ablaufen können bzw. sollen.

Wird die erfindungsgemäße Vorrichtung nun beispielsweise für das oben genannte erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt, so können die Reaktionsprodukte aus der in der ersten Reaktionszone stattfindenden nichtkatalytischen Aufspaltung durch die wenigstens eine Öffnung des Trennelements in die zweite Reaktionszone gelangen. Dabei kann den durch die Öffnung hindurchtretenden Gasen über die Leitungselemente ein flüssiges und/oder gasförmiges, beispielsweise wasserhaltiges, Gemisch zugeführt werden. Die Reaktionsprodukte aus der ersten Reaktionszone können somit Wärme an das Trennelement selbst als auch an das zugeführte Gemisch abgeben und gelangen so auf einem niedrigeren Temperaturniveau als demjenigen, das sie nach der katalytischen Aufspaltung in der ersten Reaktionszone hatten, in die zweite Reaktionszone.

Dieser Aufbau eines erfindungsgemäßen Reaktors mit einem Trennelement zwischen einer ersten und einer zweiten Reaktionszone, wobei durch dieses Trennelement zusätzliche flüssige und/oder gasförmige Stoffe zugeführt werden können, weist dabei den Vorteil auf, daß er zwei bezüglich ihrer Temperatur leicht voneinander zu trennenden Reaktionszonen anbietet und so ein kontinuierliches Verfahren zum Erzielen einer Reaktion einzelner Verbindungen bei verschiedenen Temperaturniveaus ermöglicht.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den übrigen Unteran-

sprüchen und aus dem anhand der Zeichnung nachfolgend dargestellten Ausführungsbeispiel.

Die einzige Figur zeigt den prinzipiellen Aufbau eines erfindungsgemäßen Reaktors 1 in einem Querschnitt.

Der Reaktor 1 bzw. Reformier 1 weist dabei innerhalb eines Gehäuses 2 eine erste Reaktionszone 3 und eine zweite Reaktionszone 4 auf. Zwischen den beiden Reaktionszonen 3, 4 ist ein Trennelement 5 angeordnet. Die erste Reaktionszone 3 weist eine Düseneinrichtung 6 auf, welche zur Zufuhr der Edukte für die in der ersten Reaktionszone 3 ablaufende Reaktion bestimmt ist, und welche in einem dem Trennelement 5 abgewandten Bereich des Gehäuses 2 angeordnet ist.

Bei der Reaktion in der ersten Reaktionszone 3 kann es sich in besonders günstiger Weise um eine nichtkatalytische Reaktion in Form einer Gasphasenreaktion 7, hier durch die Flamme 7 angedeutet, handeln. Für diese zumindest partielle Oxidation eines Kohlenwasserstoffs in der Gasphasenreaktion 7 kann durch die Düseneinrichtung 6 beispielsweise ein Gemisch aus dem Kohlenwasserstoff und einem sauerstoffhaltigen Medium, wie z. B. Luft, in die erste Reaktionszone 3 zugeführt werden. Die Düseneinrichtung 6 kann, um einen besonders günstigen Wirkungsgrad zu erzielen, dabei als eine Brennerdüse 6 in prinzipiell bekannter Bauart, wie sie z. B. bei Standheizungen oder dergleichen verwendet wird, ausgebildet sein.

Die Reaktionsprodukte, welche bei der Gasphasenreaktion 7 in der ersten Reaktionszone 3 entstehen, sind heiße Gase, welche dann durch eine Öffnung 8 in dem Trennelement 5 in die zweite Reaktionszone 4 gelangen. Neben dieser dargestellten Öffnung 8 können weitere, vergleichbare Öffnungen 8 in größerer Zahl über das gesamte Trennelement 5 verteilt sein, was hier jedoch nicht explizit dargestellt ist.

Jede der Öffnungen 8 in dem Trennelement 5 weist dabei in Richtung der sie durchströmenden heißen Reaktionsprodukte eine Querschnittsverengung 9 auf. In den Bereich dieser Querschnittsverengung 9 mündet jeweils wenigstens ein Leitungselement 10, durch welches flüssige oder gasförmige Stoffe, oder eine Gemisch aus denselben, in den Gasstrom der Reaktionsprodukte zugeführt werden können. Im hier dargestellten Ausführungsbeispiel ist lediglich ein Leitungselement 10 dargestellt, es ist jedoch denkbar, daß insbesondere bei der Zufuhr von mehreren Stoffen in den Gasstrom aus den Reaktionsprodukten mehrere Leitungselemente 10 in den jeweiligen Bereich der Querschnittsverengung 9 jeder Öffnung 8 münden, so daß die Mischung der zugeführten Stoffe dann in jeder der Öffnungen 8 erfolgt, welche dann jeweils als eine Art "Mischdüse" wirkt.

Gemäß dem hier vorgestellten Verfahren wird durch das Leitungselement 10 Wasser oder ein wasserhaltiges Gemisch, wie beispielsweise eine Mischung aus Wasser und dem zu reformierenden Kohlenwasserstoff, in den Bereich der Querschnittsverengung 9 der Öffnung 8 zugeführt. Durch die Querschnittsverengung 9 kommt es zu einer Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit der die Öffnung 8 durchströmenden gasförmigen Reaktionsprodukte aus der nichtkatalytischen Gasphasenreaktion 7 in der ersten Reaktionszone 3. Durch diese Erhöhung der Geschwindigkeit kann das flüssige und/oder gasförmige Wasser bzw. wasserhaltige Gemisch von dem Gasstrom aus den Reaktionsprodukten ideal aufgenommen und gleichmäßig in demselben verteilt werden. Der Gasstrom aus den Reaktionsprodukten der Gasphasenreaktion 7 gibt dabei einen Teil seiner thermischen Energie an das Trennelement 5 selbst ab, ein anderer Teil der thermischen Energie wird von dem über das Leitungselement 10 in die Querschnittsverengung 9 der Öffnungen 8 eingebrachten Stoff aufgenommen. Insbesondere

bei der Zufuhr von flüssigem Wasser oder einem flüssigen, wasserhaltigen Gemisch wird zumindest ein Teil des thermischen Energieinhalts des Gasstroms aus den Reaktionsprodukten zum Verdampfen des flüssigen Wassers oder des flüssigen, wasserhaltigen Gemischs benötigt.

Die in die zweite Reaktionszone 4 gelangende Mischung aus den Reaktionsprodukten der Gasphasenreaktion 7 und dem zugeführten Wasser oder wasserhaltigem Gemisch kann somit auf ein Temperaturniveau eingestellt werden, welches für die Reformierung des Kohlenwasserstoffs in der zweiten Reaktionszone 4 ausreicht, welches jedoch für den auf einer Struktur 11 in der zweiten Reaktionszone 4 eingebrachten Katalysator bzw. die katalytisch wirkende Verbindung unschädlich ist. In der zweiten Reaktionszone 4 kann dann die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe und des Wassers zu dem gewünschten wasserstoffhaltigen Gas und einigen Restprodukten, wie CO₂ und dergleichen, auf katalytischer Basis bedenkenlos erfolgen.

Der Katalysator bzw. die katalytisch wirkende Verbindung ist dabei in an sich bekannter Art und Weise auf die Struktur 11 aufgebracht, wobei die Struktur 11 als Wabenstruktur oder auch als eine Schüttung aus mit dem Katalysator beschichteten Pellets oder dergleichen ausgebildet sein kann.

Mit dem beschriebenen Aufbau des Reaktors 1 ist somit eine Reformierung von Kohlenwasserstoffen mit langkettigen Kohlenwasserstoffanteilen, wie z. B. Diesel, unter Verwendung von Luft und Wasser möglich, wobei sämtliche Kohlenwasserstoffe annähernd rückstandsfrei umgesetzt werden, und wobei in jeder der Reaktionszonen 3, 4 das für die dort ablaufende Reaktion ideale Temperaturniveau erreicht werden kann, ohne daß sich die beiden Reaktionszonen 3, 4 in einer Weise beeinflussen, welche für die dort jeweils ablaufenden katalytischen oder nichtkatalytischen Reaktionen in thermischer Hinsicht ungünstig wäre.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reformierung eines Kohlenwasserstoffs mit langkettigen Kohlenwasserstoffanteilen, insbesondere Diesel, mit folgenden Verfahrensschritten:
 - 1.1 in einem ersten Verfahrensschritt wird der Kohlenwasserstoff nichtkatalytisch aufgespalten;
 - 1.2 in einem zweiten Verfahrensschritt wird den Reaktionsprodukten, welche aus dem ersten Verfahrensschritt resultieren, Wasser oder ein wasserhaltiges Medium zugeführt;
 - 1.3 in einem dritten Verfahrensschritt werden die Reaktionsprodukte mit dem Wasser oder dem wasserhaltigen Medium einer katalytischen Reformierung zugeführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytischen und die nichtkatalytischen Reaktionen räumlich und thermisch getrennt voneinander stattfinden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in dem ersten Verfahrensschritt ein Gemisch aus dem Kohlenwasserstoff und einem sauerstoffhaltigen Medium in einer Gasphasenreaktion (7) reagieren.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als sauerstoffhaltiges Medium Luft verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in dem zweiten Verfahrensschritt als wasserhaltiges Gemisch ein Gemisch aus Wasser und dem zu reformierenden Kohlenwasserstoff verwendet wird.

6. Vorrichtung zur Reformierung eines Kohlenwasserstoffs mit langkettigen Kohlenwasserstoffanteilen, insbesondere Diesel, mit einem Reaktor, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor (1) wenigstens zwei Reaktionszonen (3, 4) aufweist, wobei die erste Reaktionszone (3) eine Düseneinrichtung (6) aufweist, wobei die zweite Reaktionszone (4) eine Struktur (11) mit einer katalytisch wirkenden Verbindung aufweist, und wobei zwischen den beiden Reaktionszonen (3, 4) ein Trennelement (5) angeordnet ist, welches wenigstens eine Öffnung (8) und wenigstens ein Leitungselement (10) zur Zufuhr von flüssigen und/oder gasförmigen Stoffen in den Bereich der Öffnung (8) aufweist.
7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die wenigstens eine Öffnung (8) im Bereich der Mündung des wenigstens einen Leitungselements (10) eine Querschnittsverengung (9) aufweist.
8. Vorrichtung nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Struktur (11) als eine mit einem Katalysator beschichtete Wabenstruktur ausgebildet ist.
9. Vorrichtung nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Struktur (11) als eine Schüttung von mit einem Katalysator beschichteten Pellets oder dergleichen ausgebildet ist.
10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Düseneinrichtung (6) als Brennerdüse ausgebildet ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

